

N° d'enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 4714

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Ariel de KOZAK

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES COMPOSÉS FLUORÉS DU CHROME.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
L'EFFET MÖSSBAUER ET SES APPLICATIONS EN CHIMIE.

Soutenues le 13 novembre 1970 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN

Président.

P. SOUCHAY

P. HAGENMULLER

W. FREUNDLICH

} *Examineurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1971

N° d'enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 4714

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Ariel de KOZAK

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES COMPOSÉS FLUORÉS DU CHROME.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
L'EFFET MÖSSBAUER ET SES APPLICATIONS EN CHIMIE.

Soutenues le 13 novembre 1970 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN

Président.

P. SOUCHAY

P. HAGENMULLER

W. FREUNDLICH

} *Examineurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1971



A MON MAITRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MA MÈRE

A MA FEMME

A MA FILLE

A TOUTE MA FAMILLE

EN TÉMOIGNAGE DE PROFONDE AFFECTION

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur A. CHRÉTIEN.

Que mon Maître trouve ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire, guidé et conseillé tout au long de ce travail.

M. SOUCHAY, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, M. HAGEN-MULLER, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, et M. FREUNDLICH, Directeur de Recherches au C. N. R. S., m'ont fait l'honneur de faire partie du jury de cette thèse. Je les prie de bien vouloir agréer mes remerciements les plus respectueux.

Que M. COUSSEINS, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, soit assuré de ma gratitude pour l'aide et les conseils qu'il m'a apportés au cours de ce travail.

Je tiens à exprimer à M. ERB tous mes remerciements pour son entier dévouement et ses précieux conseils.

Que mes camarades de laboratoire trouvent ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux.

Étude de quelques composés fluorés du chrome (*)

par

Ariel de KOZAK

Laboratoire de Chimie Minérale de la Sorbonne, Professeur A. Chrétien,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris (5^e).

Les fluorures simples ou multiples sont devenus très en faveur dans les études modernes sur l'état solide : synthèses et études structurales. La détermination des diagrammes d'équilibre liquide-solide et l'étude thermique des phases solides sont en général laissées de côté. La connaissance de ces diagrammes est cependant intéressante ; la détermination des domaines de stabilité des diverses phases solides et leur évolution éventuelle complètent et étendent les données apportées par les seules études radiocristallographiques.

Notre travail concerne la préparation et l'identification de composés fluorés du chrome bivalent et d'un élément monovalent : K, Rb ou NH_4 ; l'étude des systèmes binaires $\text{CrF}_3\text{-MF}$ (M = élément alcalin ou thallium) et $\text{CrF}_3\text{-M}'\text{F}_2$ (M' = Mn, Cd ou Pb) : réactions dans l'état solide entre fluorures simples, caractères cristallographiques des fluorures doubles mis en évidence, établissement de diagrammes d'équilibre liquide-solide. De plus, huit fluorures triples du chrome III et des métaux alcalins sont préparés et identifiés.

(*) Mémoire ultime de thèse soutenue le 13 novembre 1970 à la Faculté des Sciences de Paris, pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences Physiques, enregistrée au C. N. R. S. sous le numéro A.O. 4714.

I. GÉNÉRALITÉS

PRODUITS DE DÉPART

— Les fluorures alcalins, de thallium, de cadmium ou de plomb sont obtenus par neutralisation incomplète d'une solution d'acide fluorhydrique par le carbonate correspondant — l'oxyde hydraté pour le cadmium — suivie d'une évaporation jusqu'à siccité. L'extrait sec est chauffé 3 h sous argon à 500° — 200° pour TIF — afin d'éliminer les dernières traces d'acide et d'eau. MnF_2 est obtenu par thermolyse à 300° de NH_4MnF_3 [1].

— La préparation de CrF_2 préconisée par M. C. Poulenc [2] — action du gaz fluorhydrique sur le chrome métal — nous a donné un produit titrant 97 %. J'ai donc recherché un autre mode de préparation; la thermolyse du fluorure double NH_4CrF_3 m'a donné satisfaction. Une nacelle de platine contenant 2 g de NH_4CrF_3 est chauffée 3 h à 320° sous courant de gaz carbonique : le produit obtenu titre au minimum 99 % :



La thermolyse de NH_4CrF_3 , pour un échauffement de 150° par heure, s'étale de 220 à 340°, sans manifester d'intermédiaire (fig. 1).

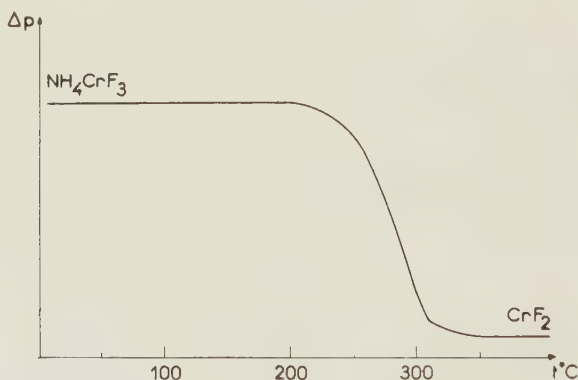


Fig. 1. — Thermolyse de NH_4CrF_3 .

— CrF_3 préparé par B. J. Sturm [3], par thermolyse de $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$, contient une faible quantité de nitrure de chrome. J'ai préféré à cette méthode la déshydratation de $\text{CrF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ sous courant de gaz fluorhydrique. L'appareil utilisé est représenté figure 2. Une nacelle de platine contenant 2 g de $\text{CrF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ est logée dans un tube laboratoire en nickel, placé dans un four. Deux barboteurs en hostaflon encadrent le tube. 30 cm³ de HF anhydre sont condensés dans le barboteur d'entrée qui est refroidi par un mélange alcool-carboglace. On retire le réfrigérant et on élève lentement la température du four; HF gazeux est entraîné par l'argon à travers le tube laboratoire. Les deux premières molécules d'eau sont éliminées vers 220°, puis la déshydratation est achevée en élevant progressivement, par paliers, la température jusqu'à 750°. Le produit obtenu titre 97-98 %. L'hydro-

lyse de CrF_3 a été suivie par thermogravimétrie, échauffement de 150° par heure : celui-ci est stable à l'air ambiant jusqu'à 340° ; au-delà, l'hydrolyse met en liberté le gaz HF et laisse un résidu d'oxyde Cr_2O_3 (fig. 3).

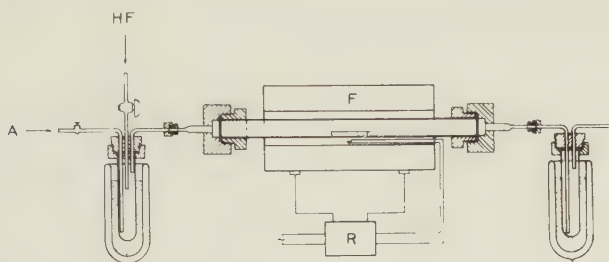


Fig. 2. — Appareil utilisé pour la déshydratation de $\text{CrF}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$.

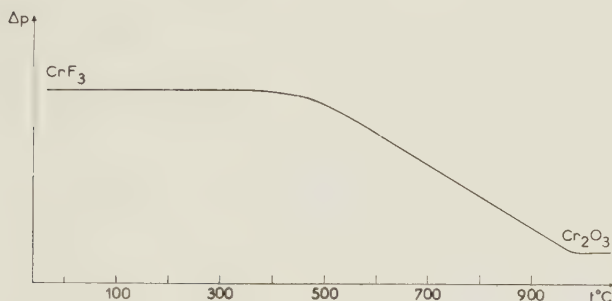


Fig. 3. — Hydrolyse de CrF_3 .

TECHNIQUES OPÉRATOIRES

— Étude dans l'état solide. Toutes les réactions entre fluorures sont effectuées dans un tube en nickel placé dans un four, avec circulation d'un courant d'argon désoxygéné et sec. Les mélanges sont mis en jeu, après homogénéisation en boîte à gants, dans de petits creusets de platine avec couvercle. La synthèse des fluorures doubles et triples n'est perturbée par aucune réaction étrangère : on n'observe aucune variation de poids : l'utilisation de tubes scellés est donc inutile ici.

— Analyse thermique différentielle. Elle utilise l'appareil « Netsch », avec programmeur de chauffe et four électrique à baguettes de carbure de silicium. Les échantillons à analyser, préalablement recuits à température convenable, sont placés dans de petits creusets de platine; une circulation d'argon sec empêche toute hydrolyse. Les effets thermiques sont détectés par couples thermoélectriques Pt/Pt-Rh et enregistrés par un millivoltmètre « Meci » à double piste, la seconde piste enregistrant la température. L'échauffement est généralement de 300° par heure. Les diagrammes d'équilibre liquide-solide sont établis à partir des courbes d'échauffement; les températures sont données avec une précision de $\pm 5^\circ$.

— L'analyse thermogravimétrique utilise l'appareil « Adamel » équipé du système « Chevenard ».

— Analyse radiocristallographique. Les diagrammes de poudre sont obtenus par la technique Debye-Scherrer, avec une chambre « Guinier-Wolff ». J'ai également utilisé

un diffractomètre « Philips » à enregistrement graphique pour la détermination précise des distances interréticulaires. La symétrie de quelques fluorures doubles et triples a été déterminée sur monocristal, avec un goniomètre de Weissenberg « Nonius » et un goniomètre de précession « Stoe ».

— La dilatométrie différentielle utilise l'appareil « Adamel ».

DOSAGES

— Chrome. Le composé fluoré est attaqué par de l'acide sulfurique 10 N, à ébullition. Le chrome libéré est oxydé en bichromate par du persulfate d'ammonium en présence de nitrate d'argent, puis dosé volumétriquement par le sel de Mohr.

— Alcalins. Leur dosage se fait par spectrophotométrie de flamme.

— Fluor. Deux méthodes : pyrohydrolyse et distillation de l'acide silicifluorhydrique; la première ne s'applique qu'aux fluorures simples, la seconde à tous les fluorures étudiés ici.

— Pyrohydrolyse. Une nacelle de platine contenant 300 mg de fluorure est logée dans un tube en nickel placé dans un four. Un courant de vapeur d'eau traverse ce tube et vient se condenser à la sortie dans un bēcher en polythène. L'hydrolyse du fluorure débute vers 200°, mais la température du four est portée jusqu'à 1 100°. 400 cm³ de solution fluorhydrique sont recueillis dans le bēcher, puis dosés par la soude 0,1 N au pH-mètre, avec une précision de 1 %.

— Distillation de l'acide silicifluorhydrique. La prise d'essai, qui contient de 20 à 40 mg de fluor, est chauffée en milieu sulfurique avec des billes de verre. Un entraînement par la vapeur d'eau amène le mélange azéotropique H₂SiF₆-eau dans une solution aqueuse de soude. On arrête la distillation vers 155° et on ajoute goutte à goutte au distillat, dont le pH a été ajusté à 4,4, une solution saturée de chlorure de plomb. Le fluor précipite comme chlorofluorure PbClF, qui est lavé, séché et pesé. La précision est de 1 %.

DENSITÉ DES POUDRES

Elle est mesurée au pycnomètre à 24°, dans un xylène distillé sur sodium, après dégazage très soigné.

11. FLUORURES DOUBLES DE CHROME II ET D'UN ÉLÉMENT MONOVALENT

Trois composés sont préparés par voie aqueuse : addition d'acétate de chrome II à une solution du fluorure acide MF, HF : KCrF₃, RbCrF₃ et NH₄CrF₃. La réaction est rapide: la phase solide obtenue est lavée à l'eau, séchée à l'alcool et à l'éther, puis dosée par analyse chimique (tableau I).

TABLEAU I

	Alcalin %		Chrome %		Fluor %	
	calc.	mes.	calc.	mes.	calc.	mes.
KCrF ₃	26,4	26,3	35,1	34,3	38,5	37,3
RbCrF ₃	43,9	43,3	26,7	25,9	29,4	29,1
NH ₄ CrF ₃	14,2	—	40,9	40,7	44,9	44,1

KCrF₃.

Ce composé cristallise dans le système quadratique : $a_0 = 4,274 \text{ \AA}$, $c_0 = 4,019 \text{ \AA}$ [4] [5]. Cependant, son spectre de diffraction X [6] comporte toujours une raie — $d = 2,561 \text{ \AA}$ — qui ne peut pas s'indexer avec ces paramètres. En se basant sur la détermination de la structure d'un composé analogue : KCuF₃ [7] [8], on constate que l'indexation est possible, dans le système quadratique, en prenant une maille plus grande, telle que : $a = a_0\sqrt{2}$ et $c = 2c_0$, soit :

$$a = 6,040 \pm 0,006 \text{ \AA} \quad , \quad c = 8,010 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

Les règles d'existence : $h k l : h + k + l = 2n$ et $0 k l : l, (k) = 2n$, imposent le groupe spatial $I4_1mcm$, et la densité mesurée, 3,339, quatre groupes [KCrF₃] par maille.

En chauffant quelques heures à 500°, KCrF₃ devient cubique type pérovskite [6] :

$$a = 4,158 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

Cette transformation polymorphique a été suivie par dilatométrie différentielle [6]. Un barreau de α KCrF₃, chauffé à 300° par heure sous courant d'argon, se contracte à partir de 370°. L'étendue, relativement grande du domaine où la contraction se produit, indique que cette transformation est lente. Le retour à la forme quadratique n'a pas été observé, même par recuit prolongé au-dessous de 370°. La densité mesurée, 3,392, plus élevée que pour la forme quadratique, correspond à un groupe [KCrF₃] par maille. Les deux variétés cristallines rencontrées pour KCrF₃ sont donc très différentes.

RbCrF₃.

Le spectre de diffraction X de RbCrF₃ [6] ne manifeste pas de raies correspondant à une structure « large », comme dans le cas de α KCrF₃. RbCrF₃ peut donc être indexé avec les paramètres de la maille quadratique simple :

$$a = 4,347 \pm 0,002 \text{ \AA} \quad , \quad c = 4,043 \pm 0,002 \text{ \AA}.$$

La densité mesurée, 4,00, impose un motif par maille. Aucune condition d'existence n'est observée, ce qui est compatible avec huit groupes spatiaux. Cependant, en se basant sur l'étude structurale faite par A. J. Edwards et R. D. Peacock [4] pour les « petites mailles » de KCuF₃ et KCrF₃, on peut admettre que le groupe spatial $P4/mmm$ est seul à retenir.

NH₄CrF₃.

Ce composé, isotype de α KCrF₃, présente une structure « large ». En effet, l'indexation de son spectre de poudre (tableau II) n'est possible, dans le système quadratique, qu'en prenant :

$$a = 6,235 \pm 0,010 \text{ \AA} \quad , \quad c = 7,970 \pm 0,010 \text{ \AA}.$$

TABLEAU II

NH₄CrF₃.

<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I
4,414	4,409	1 1 0	TF	1,680	1,679	2 0 4	f
3,980	3,985	0 0 2	F	1,559	1,559	4 0 0	f
3,116	3,117	2 0 0	F	1,479	1,478	2 2 4	M
2,955	2,956	1 1 2	F	1,453	1,452	4 0 2	f
2,631	2,632	2 1 1	f	1,402	1,402	3 1 4	f
2,455	2,455	2 0 2	M	1,396	1,394	4 2 0	tf
2,202	2,204	2 2 0	F	1,380	1,379	3 3 2	f
1,993	1,993	0 0 4	M	1,273	1,272	1 1 6	tf
1,972	1,972	3 1 0	M	1,229	1,228	4 0 4	f
1,929	1,929	2 2 2	M	1,143	1,142	4 2 4	f
1,816	1,816	1 1 4	M	1,103	1,102	3 1 6	f
1,768	1,767	3 1 2	M				

La densité mesurée, 2,65, impose quatre motifs par maille et les règles d'existence : $h k l : h + k + l = 2n$ et $0 k l : l, (k) = 2n$, le groupe spatial $I4/mcm$.

Les trois fluorures doubles : KCrF₃, RbCrF₃ et NH₄CrF₃ ont également été obtenus par G. Vollmer [9] en milieu aqueux. Il s'agit d'une thèse de doctorat soutenue l'année même de la publication de notre travail [6]. Les résultats obtenus sont très voisins des nôtres.

Propriétés magnétiques des composés MCrF₃.

NH₄CrF₃ et KCrF₃ sont paramagnétiques au-delà de 78° K [10] [11]. Les susceptibilités de RbCrF₃ ont été mesurées dans un domaine de température compris entre 20,4 et 570° K (*) (tableau III). La figure 4 représente les variations de $1/\chi$ en fonction de la température : RbCrF₃ est antiferromagnétique au-dessous de 50° K; au-delà, il est paramagnétique et obéit à la loi de Curie, avec une température de Curie : $\theta = 0^\circ \text{ K}$ et un moment

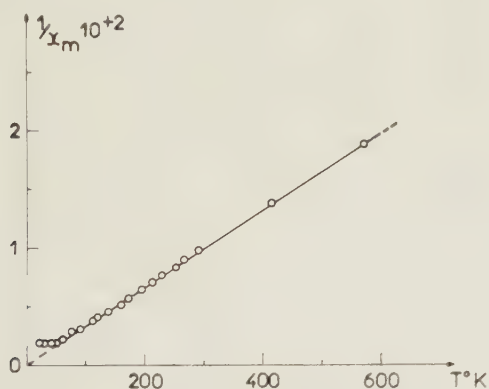
(*) Les mesures magnétiques, au-dessous de 78° K, ont été réalisées au Centre d'Études de Chimie Métallurgique de Vitry-sur-Seine, dans le Service de M. Fruchart.

effectif moyen de $4,90 \mu\text{B}$, qui correspond au moment de spin pur du cation Cr^{2+} . L'antiferromagnétisme de ce composé s'explique par le fait que la distance Cr-Cr est suffisamment courte — $\sim 4 \text{ \AA}$ — pour que les moments des divers sous-réseaux s'alignent antiparallèlement. Cela a aussi été observé pour KCrF_3 : $T_{\text{Néel}} = 40^\circ \text{ K}$, par S. Yoneyama et K. Hirakawa [11].

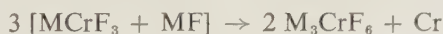
TABLEAU III

$T^\circ \text{ K}$	$\chi_m \cdot 10^{-6}$	$1/\chi_m \cdot 10^2$	C	$T^\circ \text{ K}$	$\chi_m \cdot 10^{-6}$	$1/\chi_m \cdot 10^2$	C
20,4	50 134	0,199		138	21 916	0,456	3,02
24,5	50 134	0,199		159	19 166	0,522	3,05
30,5	50 134	0,199		173	17 548	0,570	3,04
36,5	50 134	0,199		194	15 500	0,645	3,01
43	50 134	0,199		213	14 016	0,713	3,00
50	50 134	0,199		229	12 912	0,774	2,94
59	43 706	0,229	2,58	251	11 914	0,839	2,99
69	40 171	0,249	2,77	266	11 132	0,898	2,96
78	35 503	0,282	2,73	290	10 215	0,979	2,96
91	32 137	0,311	2,92	414	7 235	1,382	3,00
112	26 285	0,380	2,94	570	5 290	1,890	3,02
120	24 587	0,407	2,95				

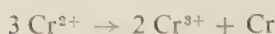
Correction diamagnétique : $- 50 \cdot 10^{-6}$ uescgs.

Fig. 4. — Étude magnétique de RbCrF_3

J'ai tenté de mettre en évidence des composés du type M_2CrF_4 ($\text{M} = \text{K}$ ou Rb) en faisant réagir dans l'état solide, à diverses températures pendant un temps variable, le mélange $1 \text{ MCrF}_3 + 1 \text{ MF}$. Dans tous les cas, le produit final obtenu est un mélange de M_3CrF_6 et de chrome métallique, la réaction se faisant sans perte de poids. Cela peut s'écrire :



ou :



Il en est de même quand on part du mélange : $1 \text{CrF}_2 + 2 \text{MF}$. Il n'a donc pas été possible de préparer dans l'état solide de composé du type M_2CrF_4 ($\text{M} = \text{K}$ ou Rb), Cr^{2+} se dismutant en Cr^{3+} et Cr en présence d'un fluorure alcalin.

III. FLUORURES DOUBLES DE CHROME III ET D'UN ÉLÉMENT MONOVALENT

Système $\text{CrF}_3\text{-LiF}$ [12].

Son étude, par analyse thermique différentielle et radiocristallographie, a mis en évidence un fluorure double : Li_3CrF_6 , à fusion congruente. Le diagramme d'équilibre liquide-solide [12] (fig. 5), présente deux eutectiques :

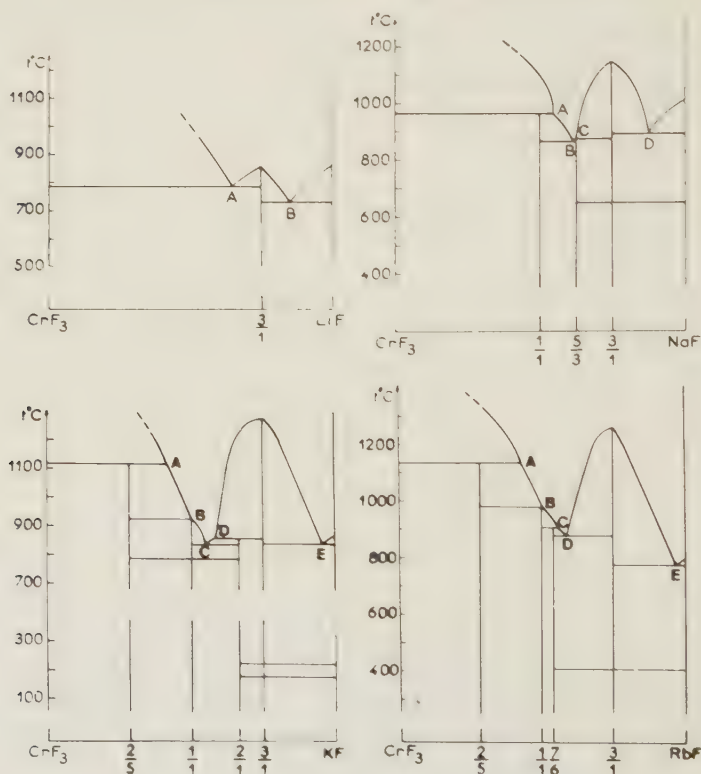


Fig. 5. — Systèmes $\text{CrF}_3\text{-MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$).

A — 784°, 65 moles LiF % — et B — 726°, 85 moles LiF % —, qui encadrent un maximum correspondant à la fusion du composé défini Li_3CrF_6 , $F = 852^\circ$. Au-delà de 45 moles CrF_3 %, les mélanges ne manifestent plus de fusion, le fluorure de chrome se sublime. Cela se produit pour tous les systèmes étudiés dans ce travail, c'est pourquoi les branches de liquidus ne vont jamais jusqu'à CrF_3 .

Li_3CrF_6 se forme dans l'état solide en chauffant 3 h à 650° le mélange 3 LiF + 1 CrF_3 . Son spectre de poudre (tableau IV) s'indexe dans le système orthorhombique, par isotypie avec celui de $\alpha\text{Li}_3\text{AlF}_6$ [13] :

$$a = 9,60 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 8,35 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 5,02 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

Les conditions d'existence : $0\ k\ l : k + l = 2n$, $h\ 0\ l : h = 2n$, $h\ 0\ 0 : (h = 2n)$, $0\ k\ 0 : (k = 2n)$, $0\ 0\ l : (l = 2n)$, impliquent le groupe spatial $Pna2_1$ et la densité mesurée, 3,10, quatre groupes $[\text{Li}_3\text{CrF}_6]$ par maille.

TABLEAU IV

 Li_3CrF_6 .

<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I
6,30	6,30	1 1 0	tf	1,942	1,937	3 3 1	f
4,28	4,30	0 1 1	F	1,920	1,922	4 2 1	f
4,160	4,161	2 1 0	TF	1,794	1,789	2 4 1	f
3,453	3,469	2 0 1	F	1,741	1,744	5 2 0	f
2,670	2,668	2 2 1	F	1,731	1,734	4 0 2	M
2,418	2,434	0 3 1	f	1,715	1,709	4 3 1	M
2,396	2,400	4 0 0	f	1,604	1,605	0 4 2	tf
2,369	2,360	1 3 1	f	1,590	1,584	0 5 1	tf
2,213	2,224	2 0 2	F	1,474	1,472	4 3 2	M
2,177	2,171	2 3 1	F	1,433	1,434	0 3 3	F
2,143	2,151	0 2 2	f	1,402	1,397	3 2 3	f
2,096	2,096	4 1 1	f	1,339	1,337	6 3 1	tf
2,085	2,088	0 4 0	tf	1,330	1,332	6 1 2	tf

Système CrF_3 -NaF [12].

Trois fluorures doubles sont caractérisés : Na_3CrF_6 , $\text{Na}_5\text{Cr}_3\text{F}_{14}$ et NaCrF_4 ; ce dernier est nouveau. Le diagramme d'équilibre liquide-solide [12] (fig. 5) présente deux eutectiques et deux péritectiques :

	Périt. A	Eut. B	Périt. C	Eut. D
T° C.	967	863	872	891
Moles NaF %	55	61,5	62,5	87,5

Na_3CrF_6 est à fusion congruente — $F = 1\ 140^\circ$ — et présente à 650°

une transformation polymorphique réversible. NaCrF_4 se décompose par réaction péritectique à 967° :



Le fluorure double $\text{Na}_5\text{Cr}_3\text{F}_{14}$ fond en limite de congruence à 872° .

Na_3CrF_6 .

Ce composé, de formule analogue à celle de la cryolithe, s'obtient en chauffant 3 h à 600° le mélange 3 NaF + 1 CrF_3 . Son spectre de poudre (tableau V) s'indexe par isotypie avec celui de $\alpha\text{Na}_3\text{AlF}_6$ [14], dans le système monoclinique :

$$a = 5,46 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 5,68 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 7,88 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad \beta \simeq 90^\circ.$$

La densité mesurée, 3,17, impose deux motifs par maille et les conditions d'existence le groupe spatial : $\text{P2}_1/n$.

TABLEAU V

$\alpha\text{Na}_3\text{CrF}_6$.

<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I
4,609	4,608	0 1 1	F	2,124	2,123	1 2 2	f
4,487	4,488	1 0 1	F	1,970	1,970	0 0 4	TF
3,942	3,940	0 0 2	F	1,789	1,791	1 3 0	f
3,522	3,521	1 1 1	tf	1,760	1,761	2 2 2	f
2,840	2,840	0 2 0	M	1,745	1,744	1 3 1	f
2,784	2,785	1 1 2	F	1,630	1,629	1 3 2	f
2,728	2,730	2 0 0	M	1,619	1,619	0 2 4	f
2,462	2,461	2 1 0	f	1,590	1,586	3 1 2	f
2,400	2,400	1 2 1	f	1,388	1,392	2 2 4	f
2,362	2,367	1 0 3	f	1,373	1,365	0 3 4	f
2,349	2,349	2 1 1	f	1,360	1,354	1 4 1	f
2,307	2,304	0 2 2	F	1,337	1,336	1 2 5	f
2,179	2,185	1 1 3	M	1,159	1,153	2 1 5	f

L'analyse thermique différentielle, effectuée sur des mélanges de composition comprise entre 64 et 95 moles NaF %, révèle à 650° un accident réversible sans retard, qui correspond à une transformation polymorphique de Na_3CrF_6 . La forme « haute température » β n'a pu être obtenue métastable, même après trempe dans l'azote liquide.

$\text{Na}_3\text{Cr}_3\text{F}_{14}$.

Ce composé, de formule analogue à celle de la chiolithe $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, se forme dans l'état solide en chauffant 15 h à 750° le mélange 5 NaF + 3 CrF_3 .

Son spectre de poudre [12] est cependant plus complexe que celui de la chiolithe.

NaCrF_4 .

Ce fluorure double s'obtient en maintenant 18 h à 850° le mélange équimoléculaire des deux fluorures simples. Son spectre Debye-Scherrer a été donné antérieurement [12].

Système CrF_3 -KF [12].

Quatre fluorures doubles sont mis en évidence : K_3CrF_6 , K_2CrF_5 , KCrF_4 et $\text{K}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$; le premier seul était connu. Le diagramme d'équilibre liquide-solide [12] (fig. 5) présente cinq invariants : deux eutectiques et trois périectiques :

	Périt. A	Périt. B	Eut. C	Périt. D	Eut. E
$t^\circ \text{C}$	1 115	925	835	855	837
Moles KF %	42	50	55	58	95,5
	A : $\text{K}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17} \rightleftharpoons \text{CrF}_3 + \text{liq.}$				
	D : $\text{K}_2\text{CrF}_5 \rightleftharpoons \text{K}_3\text{CrF}_6 + \text{liq.}$				

Seul K_3CrF_6 est à fusion congruente, $F = 1\,275^\circ$. Il présente deux transformations polymorphiques réversibles à 173 et 222° . KCrF_4 fond en limite de congruence et manifeste à 786° une transformation polymorphique.

K_3CrF_6 .

Ce fluorure double, préparé pour la première fois en 1887 [15], s'obtient dans l'état solide en chauffant 3 h à 700° le mélange $3 \text{ KF} + 1 \text{ CrF}_3$. Plusieurs auteurs l'ont étudié du point de vue cristallographique; les uns lui attribuent une symétrie cubique avec : $a = 12,13 \text{ \AA}$ [16] ou $8,54 \text{ \AA}$ [17], d'autres, une symétrie quadratique avec : $a = 12,08 \text{ \AA}$, $c = 12,16 \text{ \AA}$ [18] ou $a = 8,56 \text{ \AA}$, $c = 8,62 \text{ \AA}$ [19] ou encore : $a = 6,05 \text{ \AA}$, $c = 8,59 \text{ \AA}$ [20]. Ces résultats contradictoires sont sans doute dus à la complexité du spectre de poudre de $\alpha\text{K}_3\text{CrF}_6$, qui présente un ensemble de raies fortes avec quelques raies faibles. Il est isotype de celui de $\alpha\text{M}_3\text{AlF}_6$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ ou Cs) [21] [22] et de $\alpha\text{M}_3\text{CrF}_6$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ou Tl). L'obtention de monocristaux par fusion de la phase pure et refroidissement lent — 1° par minute — et leur étude radiocristallographique, montrent que $\alpha\text{K}_3\text{CrF}_6$ est quadratique, avec surstructure. En effet, les clichés de cristal tournant manifestent un ensemble de strates fortes entre lesquelles s'intercalent des strates très faibles. Il en est de même pour les clichés de Weissenberg, où des taches

faibles s'intercalent dans le réseau des taches fortes. Les paramètres de la maille quadratique, donnés par les taches fortes :

$$a = 6,047 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad , \quad c = 8,620 \pm 0,010 \text{ \AA},$$

sont en bon accord avec ceux proposés par G. Pausewang et W. Rüdorff [20], et permettent d'indexer la presque totalité du spectre de diffraction X de $\alpha\text{K}_3\text{CrF}_6$ (tableau VI). La densité mesurée, 2,95, impose dans ce cas deux motifs par maille.

TABLEAU VI

 $\alpha\text{K}_3\text{CrF}_6$.

<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I
4,935	4,950	1 0 1	F	1,755	1,755	2 0 4	M
4,297	4,310	0 0 2	F	1,749	1,748	3 1 2	M
4,277	4,276	1 1 0	F	1,647	1,646	3 2 1	f
3,023	3,023	1 1 2, 2 0 0	TF	1,517	1,518	2 2 4	M
2,579	2,580	2 1 1	tf	1,512	1,512	4 0 0	M
2,475	2,475	2 0 2	M	1,441	1,448	3 2 3	f
2,412	—	—	f	1,360	1,362	1 1 6	tf
2,319	—	—	f	1,352	1,352	4 2 0	f
2,252	—	—	tf	1,307	1,306	4 1 3	f
2,155	2,155	0 0 4	M	1,237	1,237	4 0 4	f
2,138	2,138	2 2 0	M	1,200	1,202	3 2 5	f
1,966	1,969	2 1 3	tf	1,145	1,145	4 2 4	f
1,925	1,924	1 1 4	tf	1,116	1,117	4 1 5	f

L'analyse thermique différentielle, effectuée sur K_3CrF_6 , révèle deux accidents réversibles sans retard à 173 et 222°, correspondant à deux transformations polymorphiques :



Les formes β et γ de K_3CrF_6 n'ont pu être conservées métastables, même par trempé dans l'azote liquide. On en obtient, cependant, de bons spectres de diffraction X en utilisant une chambre « haute température » (*). $\alpha\text{K}_3\text{CrF}_6$ est chauffé lentement jusqu'à 150° : aucune modification du spectre de poudre n'est observée. Le spectre obtenu à 200° pour $\beta\text{K}_3\text{CrF}_6$ est identique à celui de $\alpha\text{K}_3\text{CrF}_6$; J. L. Holm [22] a fait une constatation analogue pour $\beta\text{K}_3\text{AlF}_6$. Par contre à 250°, un nouveau spectre se manifeste; celui-ci (tableau VII) présente un ensemble de raies qui s'indexent dans le système cubique faces centrées :

$$a = 8,66 \pm 0,01 \text{ \AA} \text{ à } 250^\circ.$$

(*) Le dispositif utilisé a été réalisé dans notre Laboratoire par M. A. Erb.

TABLEAU VII

 $\gamma\text{K}_3\text{CrF}_6$ (250°).

<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I
5,001	5,002	1 1 1	M	1,668	1,667	3 3 3	f
4,333	4,332	2 0 0	M	1,531	1,531	4 4 0	M
3,062	3,063	2 2 0	TF	1,465	1,464	5 3 1	f
2,497	2,501	2 2 2	M	1,250	1,250	4 4 4	tf
2,166	2,166	4 0 0	F	1,158	1,158	6 4 2	tf
1,769	1,769	4 2 2	F				

La densité de $\gamma\text{K}_3\text{CrF}_6$ n'a pu être mesurée, cette forme ne se conservant pas métastable à la température ambiante. Cependant, elle doit être assez peu différente de celle de $\alpha\text{K}_3\text{CrF}_6$; on peut admettre dans ce cas, qu'il y a quatre groupes $[\text{K}_3\text{CrF}_6]$ dans la maille cubique.

K_2CrF_5 .

Ce fluorure double se forme difficilement : il faut chauffer au moins 24 heures à 750° le mélange $2 \text{KF} + 1 \text{CrF}_3$ pour l'obtenir pur. Son spectre Debye-Scherrer (tableau VIII) s'indexe dans le système orthorhombique, par isotypie avec celui de K_2AlF_5 [23] :

$$a = 7,37 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad , \quad b = 12,84 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad , \quad c = 19,60 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

La densité expérimentale, 3,20, impose seize motifs par maille.

TABLEAU VIII

 K_2CrF_5 .

<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I
6,41	6,42	0 2 0	M	2,280	2,279	3 2 1	f
6,08	6,10	0 2 1	M	2,187	2,186	1 2 8	M
5,40	5,37	0 2 2	M	2,125	2,123	2 3 6	tf
4,36	4,34	1 2 2	F	2,083	2,082	3 3 2	M
4,170	4,181	0 3 1	F	2,054	2,054	3 1 5	tf
3,485	3,486	2 1 1	tf	1,943	1,944	2 2 8	M
3,210	3,210	2 0 3	f	1,894	1,895	1 6 4	f
3,173	3,168	0 4 1	tf	1,845	1,843	4 0 0	f
3,040	3,039	2 2 2	TF	1,738	1,739	1 6 6	M
2,986	2,986	1 0 6	F	1,665	1,665	4 2 4	M
2,900	2,907	0 3 5	F	1,629	1,631	1 4 10	M
2,690	2,691	1 3 5	F	1,606	1,605	0 8 0	M
2,387	2,383	3 0 2	tf	1,577	1,577	4 4 2	f

KCrF_4 .

Ce composé se forme en maintenant 15 h à 750° le mélange équimoléculaire des deux fluorures simples. Une étude sur monocristal montre qu'il est de symétrie hexagonale :

$$a = 18,33 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad , \quad c = 7,48 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

La densité mesurée, 3,11, impose vingt-quatre groupes $[\text{KCrF}_4]$ par maille. Le tableau IX donne le spectre Debye-Scherrer de αKCrF_4 .

TABLEAU IX

 αKCrF_4 .

<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I
9,15	9,16	1 1 0	f	3,466	3,464	4 1 0	tf
7,92	7,94	2 0 0	F	3,381	3,383	2 0 2	TF
6,01	6,00	2 1 0	f	3,015	3,000	4 2 0	TF
4,582	4,582	2 2 0	F	2,900	2,898	2 2 2	TF
4,410	4,403	3 1 0	tf	2,855	2,851	3 1 2	tf
3,965	3,969	4 0 0	tf	2,723	2,722	4 0 2	M
3,740	3,740	0 0 2	F	1,870	1,870	0 0 4	F
3,642	3,642	3 2 0	tf	1,583	1,587	4 2 4	F
3,507	3,506	4 0 1	tf				

L'analyse thermique différentielle révèle à 786° une transformation polymorphique lentement réversible. La forme ainsi mise en évidence, β , a pu être conservée métastable par trempe dans l'azote liquide. Son spectre de poudre (tableau X), beaucoup plus simple que celui de la forme α , s'indexe aussi dans le système hexagonal :

$$a = 9,12 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad , \quad c = 7,40 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

La densité, 3,13, impose six motifs par maille.

TABLEAU X

 βKCrF_4 .

<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I
7,92	7,94	1 0 0	M	2,877	2,871	1 1 2	F
4,561	4,560	1 1 0	M	2,702	2,700	2 0 2	f
3,701	3,700	0 0 2	M	1,852	1,850	0 0 4	TF
3,356	3,351	1 0 2	F	1,573	1,573	2 1 4	M
2,981	2,985	2 1 0	f				

$K_2Cr_5F_{17}$.

Ce composé se forme dans l'état solide en chauffant 24 h à 1 000° le mélange 2 KF + 5 CrF₃. Une étude sur monocristal, obtenu par fusion de la phase pure (photographie), montre que $K_2Cr_5F_{17}$ cristallise dans le système orthorhombique :

$$a = 12,56 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad , \quad b = 7,25 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad , \quad c = 7,36 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

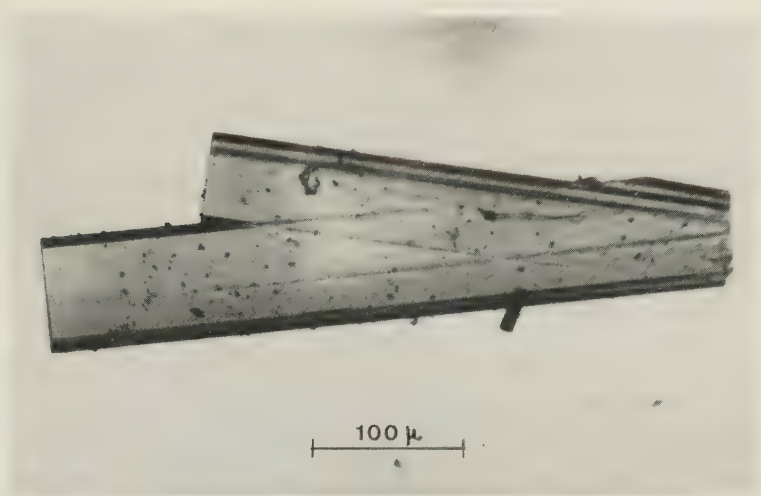
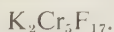


Fig. 6. — Photographie : cristal maclé de $K_2Cr_5F_{17}$.

Aucune condition d'existence n'a été relevée, ce qui est compatible avec trois groupes spatiaux : P222, *Pmm*2 et *Pmmm*. La densité mesurée, 3,26, implique deux groupes [$K_2Cr_5F_{17}$] par maille. Le tableau XI donne le spectre de poudre de $K_2Cr_5F_{17}$.

TABLEAU XI



<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I
12,54	12,56	1 0 0	tf	1,838	1,840	0 0 4	M
6,28	6,28	2 0 0	F	1,812	1,812	0 4 0	M
3,682	3,680	0 0 2	F	1,763	1,765	6 1 2	tf
3,623	3,625	0 2 0	M	1,745	1,743	7 0 1	tf
3,538	3,532	1 0 2	tf	1,629	1,627	1 2 4	f
3,173	3,175	2 0 2	M	1,588	1,588	4 0 4	M
3,140	3,140	4 0 0	TF	1,571	1,570	8 0 0	f
2,914	2,908	2 1 2	tf	1,445	1,444	8 0 2	tf
2,769	2,764	3 0 2	tf	1,428	1,426	2 3 4	tf
2,583	2,583	0 2 2	M	1,343	1,342	8 2 2	tf
2,092	2,093	6 0 0	f	1,292	1,292	0 4 4	f

Système $\text{CrF}_3\text{-RbF}$ [24].

Quatre fluorures doubles se manifestent : Rb_3CrF_6 , $\text{Rb}_7\text{Cr}_6\text{F}_{25}$, RbCrF_4 et $\text{Rb}_2\text{Cr}_3\text{F}_{17}$; les trois derniers sont nouveaux. Le diagramme d'équilibre liquide-solide [24] (fig. 5) présente cinq invariants : deux eutectiques et trois péritectiques :

	Périt. A	Périt. B	Périt. C	Eut. D	Eut. E
t° C.....	1 135	978	906	879	777
Moles RbF % ..	43	50	56	59	97
A : $\text{Rb}_2\text{Cr}_3\text{F}_{17} \rightleftharpoons \text{CrF}_3 + \text{liq.}$					
C : $\text{Rb}_7\text{Cr}_6\text{F}_{25} \rightleftharpoons \text{RbCrF}_4 + \text{liq.}$					

Comme tous les composés M_3CrF_6 , Rb_3CrF_6 est à fusion congruente, $T = 1\,255^\circ$. Il présente à 410° une transformation polymorphique réversible. RbCrF_4 fond en limite de congruence à 978° et est dimorphe.

 Rb_3CrF_6 .

Ce composé s'obtient dans l'état solide en chauffant pendant 3 h à 700° le mélange 3 RbF + 1 CrF_3 . Son spectre Debye-Scherrer est isotype de celui de $\alpha\text{K}_3\text{CrF}_6$. Une étude radiocristallographique sur monocristal, obtenu par fusion de la phase pure, montre que $\alpha\text{Rb}_3\text{CrF}_6$ est quadratique, comme $\alpha\text{K}_3\text{CrF}_6$, et présente une surstructure. Les paramètres donnés par les taches fortes des clichés de cristal tournant et de Weissenberg sont :

$$a = 6,267 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad , \quad c = 8,935 \pm 0,005 \text{ \AA};$$

ils permettent d'indexer la majeure partie des raies de son spectre de diffraction X [24]. La densité mesurée, 3,97, impose deux groupes [Rb_3CrF_6] par maille.

Les clichés de cristal tournant permettent cependant de déterminer les vrais paramètres de la maille quadratique :

$$a' = 10a = 62,67 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad c' = 5c = 44,67 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

L'analyse thermique différentielle révèle à 410° un accident réversible marquant une transformation polymorphique de Rb_3CrF_6 . Le spectre Debye-Scherrer obtenu à 450° pour la variété β (tableau XII) s'indexe dans le système cubique faces centrées :

$$a = 9,03 \pm 0,02 \text{ \AA} \text{ à } 450^\circ.$$

TABLEAU XII

 $\beta\text{Rb}_3\text{CrF}_6$ (450°).

<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I
3,177	3,192	2 2 0	TF	1,843	1,843	4 2 2	F
2,720	2,722	3 1 1	f	1,597	1,596	4 4 0	M
2,603	2,606	2 2 2	M	1,429	1,428	6 2 0	M
2,254	2,257	4 0 0	F	1,305	1,303	4 4 4	tf
2,069	2,071	3 3 1	f	1,209	1,207	6 4 2	f

 $\text{Rb}_7\text{Cr}_6\text{F}_{25}$.

Aucun fluorure double du type $\text{M}_7\text{Me}_6\text{F}_{25}$ (M = alcalin, Me = métal trivalent) n'a été signalé jusqu'à présent. $\text{Rb}_7\text{Cr}_6\text{F}_{25}$ se forme en maintenant 15 h à 800° le mélange $7 \text{RbF} + 6 \text{CrF}_3$. Son spectre de diffraction X a été donné antérieurement [24].

 RbCrF_4 .

Ce composé s'obtient dans l'état solide en chauffant pendant 15 h à 850° un mélange équimoléculaire des deux fluorures simples. A l'exception de quelques raies de faible intensité, son spectre de diffraction X s'indexe dans le système quadratique avec des paramètres voisins de ceux de TlAlF_4 [25]. En se basant sur les résultats obtenus avec TlCrF_4 (voir ci-après), on voit que l'indexation de tout le spectre est possible en prenant une maille plus grande, telle que $a = 2a_0$ et $c = c_0$, a_0 et c_0 étant les paramètres de la « petite » maille quadratique (tableau XIII) :

$$a = 7,44 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad , \quad c = 6,43 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

TABLEAU XIII

 αRbCrF_4 .

<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I
3,213	3,217	0 0 2	TF	1,611	1,609	0 0 4	F
2,632	2,630	2 2 0	F	1,371	1,372	2 2 4	f
2,430	2,433	2 0 2	M	1,314	1,315	4 4 0	M
2,349	2,352	3 1 0	tf	1,218	1,217	4 0 4	f
2,309	2,313	2 1 2	tf	1,177	1,176	6 2 0	tf
2,208	2,210	3 1 1	tf	1,105	1,105	6 2 2	tf
2,036	2,036	2 2 2	f	1,019	1,018	4 4 4	f
1,856	1,860	4 0 0	F				

Dans ces conditions, la densité mesurée, 3,97, impose quatre motifs par maille. Ces résultats ont été depuis confirmés par D. Babel [26], $a = 7,438 \text{ \AA}$, $c = 6,442 \text{ \AA}$.

On obtient des monocristaux de RbCrF_4 par fusion et refroidissement rapide de la phase pure. Étudiés aux rayons X, ils montrent une symétrie hexagonale. Leur recuit — 15 h à 750° — redonne la phase quadratique : il s'agit donc d'une transformation polymorphique qui se situe au voisinage du point de fusion, c'est pourquoi elle n'a pu être mise en évidence par analyse thermique différentielle. Les paramètres de βRbCrF_4 sont :

$$a = 9,37 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad , \quad c = 7,50 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

La seule règle d'existence relevée sur les clichés de Weissenberg et de précession : $00l : l = 2n$, implique l'un des trois groupes spatiaux : $P6_3$, $P6_3/m$ ou $P6_322$ et la densité mesurée, 3,70, six groupes $[\text{RbCrF}_4]$ par maille.

βRbCrF_4 est isotype de βKCrF_4 et CsCrF_4 . Le tableau XIV donne le spectre Debye-Scherrer de βRbCrF_4 .

TABLEAU XIV

 βRbCrF_4 .

d mes.	d calc.	hkl	I	d mes.	d calc.	hkl	I
8,13	8,11	100	M	2,926	2,928	112	TF
4,71	4,69	110	M	2,755	2,754	202	F
3,721	3,750	002	M	2,372	2,374	212	tf
3,406	3,404	102	TF	1,876	1,875	004	M
3,068	3,067	210	TF	1,600	1,601	412	M

 $\text{Rb}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$.

Ce composé est obtenu en maintenant 24 h à 1000° le mélange $2 \text{ RbF} + 5 \text{ CrF}_3$. Une étude sur monocristal obtenu par fusion du composé pur, montre que celui-ci est orthorhombique comme $\text{K}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$. Toutefois, deux paramètres — a et c — sont doublés :

$$a = 25,59 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad , \quad b = 7,40 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad , \quad c = 14,69 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Les règles d'existence sont compatibles avec le groupe spatial $Pcca : h0l :$

$$l = 2n, h k 0 : h = 2n, 0 k l : l = 2n, h 0 0 : (h = 2n), 0 0 l : (l = 2n).$$

La densité mesurée, 3,65, impose huit motifs par maille. Le tableau XV donne le spectre de diffraction X de $\text{Rb}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$.

TABLEAU XV



<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I
6,39	6,397	4 0 0	M	2,473	2,467	0 3 0	tf
3,697	3,700	0 2 0	M	2,406	2,405	2 0 6	tf
3,674	3,673	0 0 4	f	2,327	2,329	1 3 2	tf
3,552	3,553	1 2 1	f	2,194	2,195	1 3 3	tf
3,437	3,442	4 1 3	tf	2,028	2,030	12 1 1	tf
3,311	3,307	3 2 1	tf	1,953	1,953	8 2 0	tf
3,195	3,199	8 0 0	F	1,849	1,850	0 4 0	F
3,167	3,185	4 0 4	F	1,836	1,836	0 0 8	M
2,928	2,933	8 0 2	M	1,755	1,756	3 4 2	F
2,790	2,790	3 2 3	tf	1,653	1,654	6 4 2	M
2,597	2,606	0 2 4	M	1,598	1,599	16 0 0	F
2,554	2,554	2 2 4	tf	1,585	1,585	8 2 7	M

Système CrF_3 - CsF [27].

Trois fluorures doubles sont caractérisés : Cs_3CrF_6 , CsCrF_4 et $\text{Cs}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$: les deux derniers sont nouveaux. Le diagramme d'équilibre liquide-solide [27] (fig. 7) présente quatre invariants : deux eutectiques et deux péritectiques :

	Périt. A	Périt. B	Eut. C	Eut. D
t° C.	1 080	936	808	684
Moles CsF %	46	50	61	98

Cs_3CrF_6 est à fusion congruente — $F = 1\,162^\circ$ — et présente à 365° une transformation polymorphique réversible. CsCrF_4 fond en limite de congruence à 936° , tandis que $\text{Cs}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$ se décompose par réaction péritectique à $1\,080^\circ$:

 Cs_3CrF_6 .

Ce fluorure double s'obtient en chauffant 4 h à 650° le mélange 3 CsF + 1 CrF_3 . Son spectre de poudre est isotype de celui de $\alpha\text{M}_3\text{CrF}_6$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$ ou Tl) : ce composé est quadratique avec surstructure. Les paramètres de la « petite » maille sont :

$$a = 6,58 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad , \quad c = 9,32 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

Le tableau XVI donne le spectre de diffraction X de $\alpha\text{Cs}_3\text{CrF}_6$.

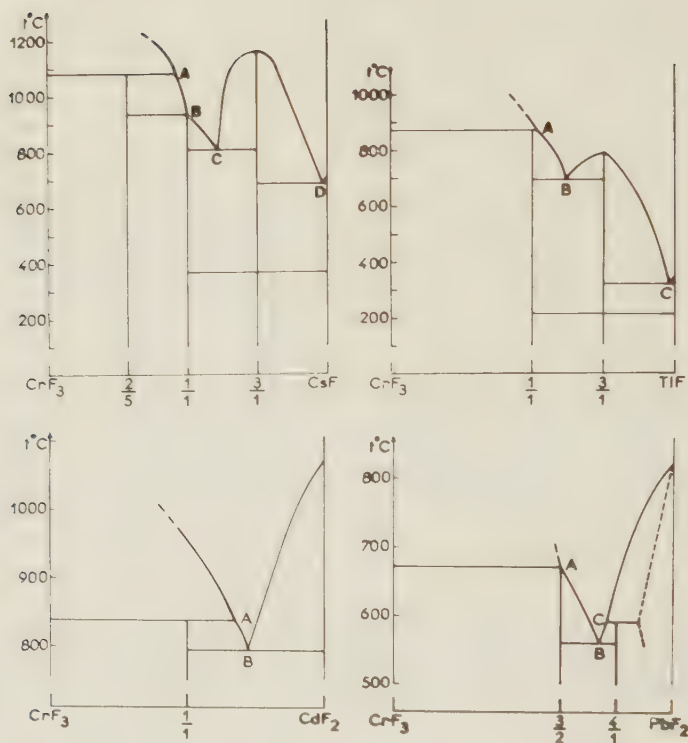
Fig. 7. — Systèmes $\text{CrF}_3\text{-MF}$ ($M = \text{Cs, Tl}$) et $\text{CrF}_3\text{-M}'\text{F}_2$ ($M' = \text{Cd, Pb}$).

TABLEAU XVI



d mes.	I	d mes.	I	d mes.	I	d mes.	I
5,38	f	3,293	TF	2,476	f	1,899	F
4,67	f	3,066	f	2,440	f	1,821	f
3,76	f	2,807	f	2,330	F	1,732	f
3,63	f	2,773	f	2,325	F	1,649	F
3,565	M	2,688	F	2,241	f	1,550	M
3,456	f	2,586	f	2,147	f		
3,404	f	2,533	f	2,083	f		

Comme tous les autres fluorures doubles du type M_3CrF_6 ($M = \text{K, Rb}$ ou Tl), Cs_3CrF_6 présente une transformation polymorphique réversible. Il est cubique faces centrées (tableau XVII) au-delà de 365° :

$$a = 9,43 \pm 0,02 \text{ \AA} \text{ à } 400^\circ.$$

TABLEAU XVII

 $\beta\text{Cs}_3\text{CrF}_6$ (400°).

<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I
3,331	3,335	2 2 0	TF	1,925	1,925	4 2 2	F
2,839	2,844	3 1 1	f	1,668	1,668	4 4 0	M
2,723	2,723	2 2 2	f	1,492	1,492	6 2 0	M
2,356	2,358	4 0 0	F	1,365	1,362	4 4 4	f
2,165	2,164	3 3 1	f	1,262	1,261	6 4 2	M

 CsCrF_4 .

Ce fluorure double s'obtient dans l'état solide en maintenant 15 h à 700° le mélange équimoléculaire des deux fluorures simples. Son spectre de poudre est isotype de celui de βKCrF_4 et βRbCrF_4 . Une étude radiocristallographique sur monocristal, obtenu par fusion de la phase pure et refroidissement lent, montre que CsCrF_4 est de symétrie hexagonale :

$$a = 9,63 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad , \quad c = 7,70 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

La densité mesurée, 4,24, impose six groupes $[\text{CsCrF}_4]$ par maille. Le tableau XVIII donne le spectre Debye-Scherrer de CsCrF_4 .

TABLEAU XVIII

 CsCrF_4 .

<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I
4,812	4,812	1 1 0	F	1,819	1,819	4 1 0	f
4,170	4,167	2 0 0	F	1,786	1,787	1 1 4	f
3,492	3,495	1 0 2	F	1,748	1,748	2 0 4	f
3,151	3,150	2 1 0	TF	1,714	1,713	3 2 2	f
3,007	3,006	1 1 2	TF	1,667	1,667	5 0 0	M
2,827	2,826	2 0 2	TF	1,644	1,644	4 1 2	M
2,616	2,613	3 0 1	tf	1,605	1,604	3 3 0	M
2,438	2,438	2 1 2	M	1,504	1,503	2 2 4	tf
2,405	2,406	2 2 0	tf	1,480	1,479	3 1 4	M
2,311	2,311	3 1 0	F	1,458	1,458	4 2 2	tf
2,083	2,083	4 0 0	f	1,397	1,395	5 1 2	f
2,039	2,040	2 2 2	f	1,262	1,261	5 2 2	f
1,982	1,981	3 1 2	M	1,232	1,232	3 3 4	f
1,925	1,925	0 0 4	M				

 $\text{Cs}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$.

Ce composé s'obtient en chauffant 15 h à 900° le mélange 2 CsF + 5 CrF_3 . Son spectre de poudre est toujours très pauvre en raies, même après recuit

prolongé (tableau XIX). Il est cependant isotype de celui de $\text{K}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$; nous l'avons donc indexé dans le système orthorhombique :

$$a = 13,00 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad , \quad b = 7,45 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad , \quad c = 7,53 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

La densité mesurée, 3,84, impose deux groupes $[\text{Cs}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}]$ par maille.

TABLEAU XIX

 $\text{Cs}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$.

<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I
3,765	3,765	0 0 2	F	1,883	1,883	0 0 4	F
3,250	3,250	4 0 0	TF	1,865	1,863	0 4 0	F
3,216	3,232	2 2 0	TF	1,626	1,625	8 0 0	F
2,647	2,646	0 2 2	F	1,613	1,616	4 4 0	M

Système CrF_3 -TlF [24].

Deux fluorures doubles sont mis en évidence : Tl_3CrF_6 et TlCrF_4 , tous deux nouveaux. Le diagramme d'équilibre liquide-solide [24] (fig. 7) présente trois invariants : deux eutectiques et un péritectique :

	Périt. A	Eut. B	Eut. C
$t^\circ \text{C} \dots\dots\dots$	871	693	321
Moles TlF %	51	61,5	98

Tl_3CrF_6 est à fusion congruente — $F = 785^\circ$ — et présente à 212° une transformation polymorphique réversible. TlCrF_4 donne à 871° une réaction péritectique :



Tl_3CrF_6 .

La grande volatilité de TlF — $F = 330^\circ$ — oblige à prendre des précautions particulières pour la préparation de Tl_3CrF_6 . Le mélange 3 TlF + 1 CrF_3 est chauffé d'abord 2 h à 200° , puis la température est montée très lentement jusqu'à 500° où elle est maintenue 2 h. Le spectre de poudre de $\alpha\text{Tl}_3\text{CrF}_6$ [24] est isotype de celui de $\alpha\text{M}_3\text{CrF}_6$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$ ou Cs) : ce composé est quadratique avec surstructure. Les paramètres de la « petite » maille sont :

$$a = 6,27 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad , \quad c = 8,89 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

Tl_3CrF_6 présente à 212° une transformation polymorphique réversible. La forme β est cubique faces centrées (tableau XX) :

$$a = 8,98 \pm 0,02 \text{ \AA} \text{ à } 250^\circ.$$

TABLEAU XX



<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I
3,159	3,173	2 2 0	TF	2,006	2,006	4 2 0	f
2,699	2,706	3 1 1	M	1,831	1,832	4 2 2	F
2,587	2,590	2 2 2	M	1,588	1,586	4 4 0	M
2,240	2,244	4 0 0	F	1,420	1,419	6 2 0	M
2,058	2,059	3 3 1	f	1,201	1,199	6 4 2	f

 TiCrF_4 .

Ce fluorure double s'obtient en maintenant 15 h à 700° le mélange 1 Ti_3CrF_6 + 2 CrF_3 ; l'utilisation de Ti_3CrF_6 est justifiée par sa faible volatilité comparée à celle de TiF_4 . La symétrie de TiCrF_4 a été déterminée sur clichés de cristal tournant et de Weissenberg : il est quadratique (tableau XXI) :

$$a = 7,38 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad , \quad c = 12,87 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

Aucune condition d'existence n'a été observée, ce qui est compatible avec huit groupes spatiaux : P4, $\text{P}4_1$, $\text{P}4/m$, $\text{P}422$, $\text{P}4mm$, $\text{P}42m$, $\text{P}4m2$ et $\text{P}4/mmm$. La densité mesurée, 6,21, implique huit motifs par maille.

TABLEAU XXI



<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	I
6,430	6,435	0 0 2	F	1,857	1,855	2 0 6	M
3,696	3,693	2 0 0	M	1,846	1,846	4 0 0	M
3,213	3,217	0 0 4	TF	1,774	1,775	4 0 2	f
3,205	3,203	2 0 2	TF	1,660	1,658	2 2 6	tf
2,619	2,618	2 1 3	F	1,650	1,651	4 2 0	tf
2,610	2,611	2 2 0	F	1,609	1,610	0 0 8	M
2,430	2,427	2 0 4	F	1,603	1,602	4 0 4	M
2,421	2,420	2 2 2	F	1,601	1,600	4 2 2	M
2,313	2,310	1 1 5	f	1,477	1,475	2 0 8	tf
2,296	2,298	3 1 1	f	1,469	1,469	4 2 4	tf
2,144	2,145	0 0 6	tf	1,372	1,370	2 2 8	f
2,030	2,028	2 2 4	M	1,310	1,309	4 2 6	f

Comparaison des systèmes CrF_3 -MF.

L'étude des systèmes CrF_3 -MF a caractérisé dix-sept fluorures doubles — dont onze nouveaux — qui sont de six types d'après le rapport molaire MF/ CrF_3 (tableau XXII).

TABLEAU XXII

M	2/5	1	7/6	5/3	2	3
Li						Li_3CrF_6
Na		NaCrF_4^*		$\text{Na}_5\text{Cr}_3\text{F}_{14}$		Na_3CrF_6
K	$\text{K}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}^*$	KCrF_4^*			K_2CrF_6^*	K_3CrF_6
Rb	$\text{Rb}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}^*$	RbCrF_4^*	$\text{Rb}_7\text{Cr}_6\text{F}_{25}^*$			Rb_3CrF_6
Cs	$\text{Cs}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}^*$	CsCrF_4^*				Cs_3CrF_6
Tl		TlCrF_4^*				$\text{Tl}_3\text{CrF}_6^*$

Les composés nouveaux sont marqués du signe *.

— L'élément Li se différencie des autres alcalins en ne formant qu'un seul fluorure double.

— Le type M_3CrF_6 se retrouve pour tous les éléments, après lui le type MCrF_4 est le plus commun.

— Les éléments Na, K et Rb se différencient par l'existence, pour chacun, d'un type particulier de fluorure double.

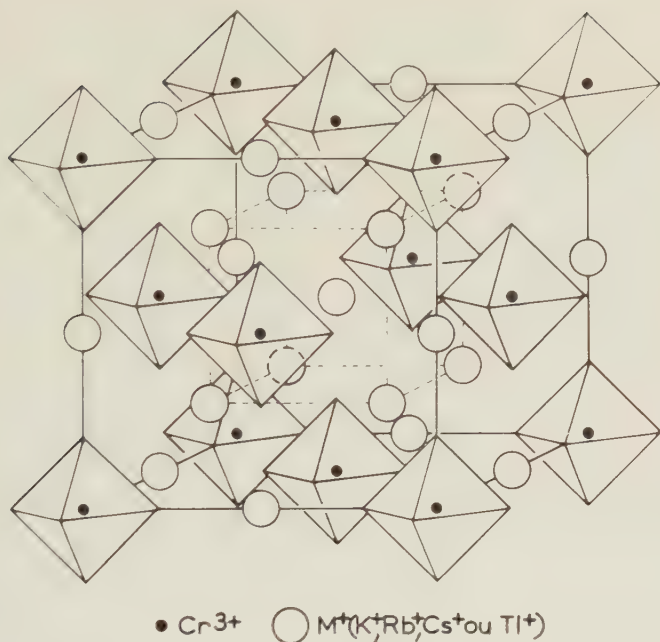
COMPOSÉS DU TYPE M_3CrF_6

Ils se forment très facilement pour tous les éléments considérés par union des deux fluorures simples et sont polymorphes, Li_3CrF_6 excepté. Les composés $\alpha\text{M}_3\text{CrF}_6$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ou Tl), isotypes de $\alpha\text{M}_3\text{AlF}_6$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ ou Cs) [22], sont quadratiques et présentent une surstructure. A haute température, ils sont cubiques faces centrées, type superpérovskite, isotypes de $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ dont la structure a été déterminée par L. Pauling [28] — groupe spatial $Fm3m$. La figure 8 représente la structure de $\beta\text{M}_3\text{CrF}_6$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ou Tl). Les positions des ions sont : 4 Cr^{3+} en (a), 4 M_I^+ en (b), 8 M_{II}^+ en (c) et 24 F^- en (e). Le tableau XXIII donne les paramètres des variétés quadratiques — petite maille — et cubiques des composés M_3CrF_6 .

TABLEAU XXIII

M	Quadratique : α		Cubique : β
	$\bar{a}(\text{\AA})$	$\bar{c}(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$
K	6,047	8,620	8,66 (γ)
Rb	6,267	8,935	9,03
Cs	6,58	9,32	9,43
Tl	6,27	8,89	8,98

Ce tableau montre que pour la variété quadratique c est très voisin de $a\sqrt{2}$; c est d'autre part peu différent de a , paramètre de la forme cubique. Ces deux

Fig. 8. — Structure de $\beta\text{M}_3\text{CrF}_6$.

remarques expliquent le mode de passage de α à β : la diagonale du carré de base du prisme quadratique devient côté du cube, la hauteur reste pratiquement inchangée (fig. 9). La figure 10 représente la « petite » maille quadratique obtenue à partir de la maille cubique, le côté du cube devenant la diagonale du carré de base du prisme quadratique, la hauteur restant inchangée. La vraie maille élémentaire de $\alpha\text{M}_3\text{CrF}_6$ est cependant beaucoup plus grande : elle dérive de la « petite » maille quadratique.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES FLUORURES M_3CrF_6 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ou Cs)

Leur étude magnétique a été faite par la méthode de Faraday au-dessus de $20,4^\circ \text{K}$. Les résultats obtenus sont identiques pour les cinq composés : ils sont paramagnétiques et obéissent à la loi de Curie, avec $\theta = 0^\circ \text{K}$ et un moment effectif moyen de $3,93 \mu\text{B}$, qui correspond au moment de spin pur du cation Cr^{3+} . La variation de $1/\chi_m$ en fonction de la température est une droite d'équation : $y = 0,52x$. Le tableau XXIV est relatif à K_3CrF_6 .

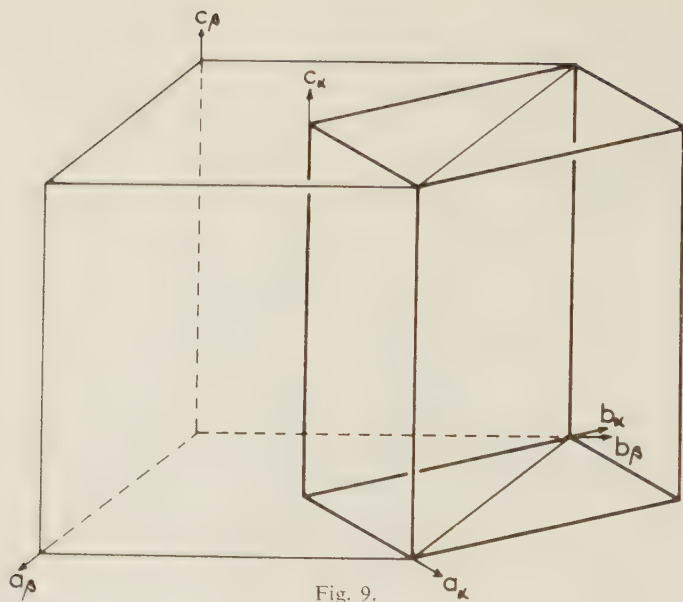


Fig. 9.

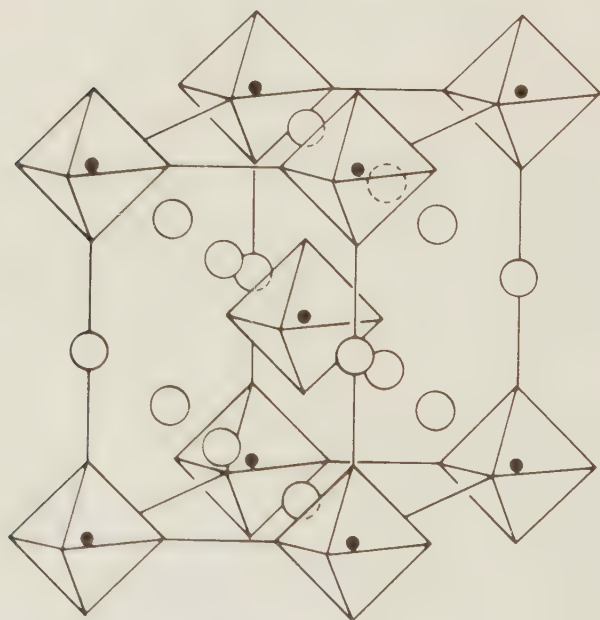
Fig. 10. — Structure de $\alpha\text{M}_3\text{CrF}_6$.

TABLEAU XXIV

T° K	$\chi_m \cdot 10^{-6}$	$1/\chi_m \cdot 10^2$	C	T° K	$\chi_m \cdot 10^{-6}$	$1/\chi_m \cdot 10^2$	C
20,4	94 600	0,106	1,93	196	9 960	1,004	1,95
30	63 410	0,158	1,90	235	8 178	1,223	1,92
41	46 343	0,216	1,90	252	7 497	1,334	1,89
50	37 822	0,264	1,89	273	6 999	1,429	1,91
60	31 813	0,314	1,91	291	6 579	1,520	1,91
70	26 842	0,372	1,88	338	5 662	1,766	1,91
78	24 060	0,415	1,85	395	4 928	2,029	1,95
89	21 020	0,476	1,87	451	4 352	2,298	1,96
117	16 695	0,599	1,95	523	3 723	2,686	1,95
140	14 311	0,699	2,00	596	3 330	3,003	1,98
168	11 637	0,859	1,95				

Correction diamagnétique : — $106 \cdot 10^{-6}$ uescgs.

COMPOSÉS $\text{Na}_3\text{Cr}_3\text{F}_{14}$, K_2CrF_5 ET $\text{Rb}_7\text{Cr}_6\text{F}_{25}$

Ils se forment lentement dans l'état solide par union des deux fluorures simples vers 750°. Ils subissent le phénomène de transition; $\text{Na}_3\text{Cr}_3\text{F}_{14}$ fond cependant en limite de congruence.

COMPOSÉS DU TYPE MCrF_4

Ils sont obtenus pour tous les éléments alcalins sauf Li et pour Tl, par réaction dans l'état solide d'un mélange équimoléculaire des deux fluorures simples. Ils fondent en limite de congruence, NaCrF_4 et TlCrF_4 exceptés : ces deux fluorures se décomposent par réaction péritectique qui donne CrF_3 solide. Ces phases cristallisent dans deux systèmes différents : quadratique et hexagonal; la symétrie de NaCrF_4 n'a cependant pas encore été déterminée. Les deux fluorures doubles quadratiques : αRbCrF_4 et TlCrF_4 s'apparentent à TlAlF_4 , dont la structure a été établie par C. Brosset dès 1937 [25]. Les deux variétés de KCrF_4 , βRbCrF_4 et CsCrF_4 cristallisent dans le système hexagonal. Jusqu'alors aucun fluorure double du type MMeF_4 (M = alcalin, Me = métal trivalent) de symétrie hexagonale n'a été signalé.

COMPOSÉS DU TYPE $\text{M}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$ (M = K, Rb ou Cs)

Ils distinguent l'élément Rb des deux autres alcalins. Tous trois sont orthorhombiques, mais alors que les paramètres ont des valeurs peu différentes pour les sels de potassium et de césium, a et c sont sensiblement doubles pour le sel de rubidium. Corrélativement, ce dernier compte huit motifs par maille au lieu de deux. Des fluorures doubles de ce type ont été signalés pour le gallium par J. Chassaing [29], le vanadium par J. C. Cretenet et J. C. Cousseins [30] et le fer par A. Tressaud, avec ces mêmes alcalins.

IV. FLUORURES DOUBLES DE CHROME III ET D'UN ÉLÉMENT BIVALENT

Je n'ai obtenu aucune réaction dans l'état solide entre le fluorure CrF_3 et les fluorures de magnésium, nickel, cobalt, cuivre, fer ou zinc. Par contre, deux fluorures doubles sont caractérisés dans le système $\text{CrF}_3\text{-PbF}_2$ et un dans les systèmes $\text{CrF}_3\text{-CdF}_2$ et $\text{CrF}_3\text{-MnF}_2$.

Système $\text{CrF}_3\text{-MnF}_2$.

Son étude radiocristallographique a mis en évidence un fluorure double : MnCrF_5 . Celui-ci est obtenu dans l'état solide par chauffage à 700° pendant 15 h du mélange équimoléculaire des deux fluorures simples. Il se décompose à 910° par réaction péritectique en abandonnant CrF_3 solide. Le spectre de diffraction X de MnCrF_5 est donné dans le tableau XXV.

TABLEAU XXV

MnCrF_5 .

<i>d</i> mes.	I	<i>d</i> mes.	I	<i>d</i> mes.	I	<i>d</i> mes.	I
3,872	TF	2,736	f	1,932	F	1,650	F
3,437	M	2,456	f	1,843	M	1,590	M
3,186	TF	2,266	f	1,823	F		
3,145	F	2,000	f	1,665	M		

Système $\text{CrF}_3\text{-CdF}_2$ [31].

Un seul fluorure double se manifeste : CdCrF_5 ; il est nouveau. Le diagramme d'équilibre liquide-solide [31] (fig. 7) présente deux invariants : péritectique A — 838° , 67,5 moles CdF_2 % — et eutectique B — 794° , 72 moles CdF_2 %. Le fluorure double CdCrF_5 a un très petit domaine de cristallisation, est très éloigné de la fusion congruente et abandonne à 838° le fluorure de chrome solide par péritexie.

CdCrF_5 se forme dans l'état solide en chauffant pendant 15 h à 750° un mélange équimoléculaire des deux fluorures simples. Son spectre Debye-Scherrer [31] s'indexe dans le système orthorhombique par isotypie avec celui de CaFeF_5 , dont la symétrie a été déterminée par J. Ravez, J. Viollet, R. de Pape et P. Hagenmuller [32] :

$$a = 20,30 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad , \quad b = 9,97 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad , \quad c = 7,47 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

La densité expérimentale, 4,54, impose seize motifs par maille.

Système $\text{CrF}_3\text{-PbF}_2$ [31].

Deux fluorures doubles sont mis en évidence : $\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2$ et $\text{Pb}_4\text{CrF}_{11}$: ils sont nouveaux. Un domaine de solution solide de CrF_3 dans PbF_2 a été caractérisé. Le diagramme d'équilibre liquide-solide [31] (fig. 7) présente trois invariants : deux péritectiques et un eutectique :

	Périt. A	Eut. B	Périt. C
$t^\circ \text{C} \dots\dots\dots$	672	571	592
Moles PbF_2 % $\dots\dots$	60	74	76,5

$\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2$ fond en limite de congruence — $F = 672^\circ$ — tandis que $\text{Pb}_4\text{CrF}_{11}$ se décompose par réaction péritectique à 592° :



$\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2$.

Ce composé s'obtient dans l'état solide en chauffant pendant 15 h à 600° le mélange $3 \text{ PbF}_2 + 2 \text{ CrF}_3$. Son spectre de diffraction X [31], isotype de celui de $\text{Ba}_3(\text{FeF}_6)_2$ [32] est indexé dans le système quadratique :

$$a = 14,38 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad , \quad c = 7,41 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

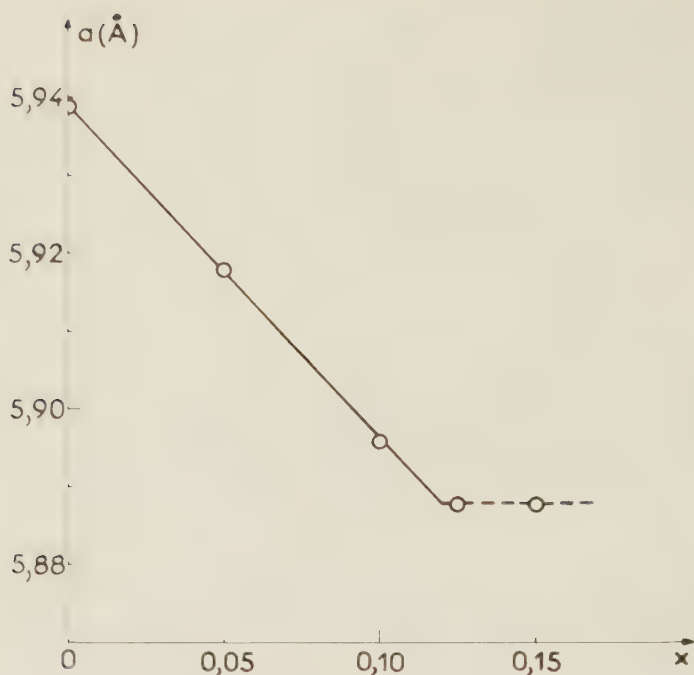
Une seule règle d'existence est observée : $hkl : h + k + l = 2n$, elle implique l'un des trois groupes spatiaux : $I4$, $I4$ ou $I4/m$. La densité mesurée, 6,15, impose six groupes $[\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2]$ par maille.

$\text{Pb}_4\text{CrF}_{11}$.

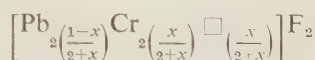
Ce fluorure double, riche en plomb, s'obtient en maintenant 15 h à 550° le mélange $4 \text{ PbF}_2 + 1 \text{ CrF}_3$. Aucune phase de ce type n'a été signalée jusqu'alors. Son spectre de poudre a été donné antérieurement [31].

Le diagramme d'équilibre du système $\text{CrF}_3\text{-PbF}_2$ manifeste l'existence d'une solution solide de CrF_3 dans PbF_2 . La limite x de composition correspondante est déterminée par examen des enregistrements d'A. T. D. et des spectres Debye-Scherrer. A partir de 88 moles PbF_2 %, le spectre de poudre des mélanges recuits à 540° et trempés, montre une seule phase cubique faces centrées dérivant de βPbF_2 ; son paramètre varie de $5,939 \text{ \AA}$ — PbF_2 — à $5,888 \text{ \AA}$ — $x = 0,12$ mole CrF_3 (fig. 11). De plus, l'accident endothermique qui marque la péritexie de $\text{Pb}_4\text{CrF}_{11}$ disparaît. On est donc en présence d'une solution solide, qui peut se formuler, soit :



Fig. 11. — $[\text{Pb}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{F}_{2+x}$.

solution solide à anions interstitiels, comme dans les systèmes $\text{LaF}_3\text{-SrF}_2$ [33] et $\text{CeF}_3\text{-MF}_2$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}$ ou Sr) [34], soit :



solution solide à lacunes cationiques, comme dans le système $\text{CeF}_3\text{-PbF}_2$ [34]. Le mécanisme de substitution peut être précisé par des mesures de densité [34]. Dans le cas d'une solution solide à anions interstitiels et pour $x = 0,12$: $D_{\text{calc.}} = 7,45$; $D'_{\text{calc.}} = 7,02$ pour l'autre mode de substitution. La densité mesurée, $D_{\text{mes.}} = 7,50$, est en bon accord avec le premier mode de substitution, explicité par J. A. A. Ketelaar et P. J. H. Willems [33], où l'ion trivalent se substitue à l'ion divalent, le fluor se plaçant dans les lacunes cubiques de la maille de βPbF_2 :



Cette solution solide peut donc se formuler : $[\text{Pb}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{F}_{2+x}$ avec : $0 \leq x \leq 0,12$.

Remarque. — Les éléments bivalents qui n'ont pas donné de fluorure double avec CrF_3 : Mg, Ni, Co, Cu, Fe et Zn, ont un rayon ionique inférieur à 0,80 Å, valeur à partir de laquelle un fluorure double a été obtenu.

V. FLUORURES TRIPLES DE CHROME III ET D'ÉLÉMENTS ALCALINS

Huit fluorures triples sont formés dans l'état solide par chauffage à 650° pendant 15 h des phases M_3CrF_6 et $\text{M}'_3\text{CrF}_6$ en proportion convenable ($\text{M} = \text{Li}$ ou Na ; $\text{M}' = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ou Tl). Ils sont de deux types :

— $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{F}_{12}$ et

— $\text{MM}'_2\text{CrF}_6$ ($\text{M} = \text{Li}$ ou Na ; $\text{M}' = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$);

$\text{LiTl}_2\text{CrF}_6$ n'existe cependant pas. Seuls étaient connus : $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{F}_{12}$, grenat fluoré synthétisé par R. de Pape, J. Portier, G. Gauthier et P. Hagenmuller [35] et NaK_2CrF_6 , préparé par K. Knox et D. W. Mitchell [36].

$\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{F}_{12}$.

Ce fluorure triple est isotype de la cryolithionite $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$, espèce minérale de structure grenat, qui cristallise dans le système cubique [37] — groupe spatial $\text{Ia}3d$. $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{F}_{12}$ est cubique lui aussi :

$$a = 12,334 \pm 0,008 \text{ Å.}$$

La densité mesurée, 2,98, impose huit motifs par maille.

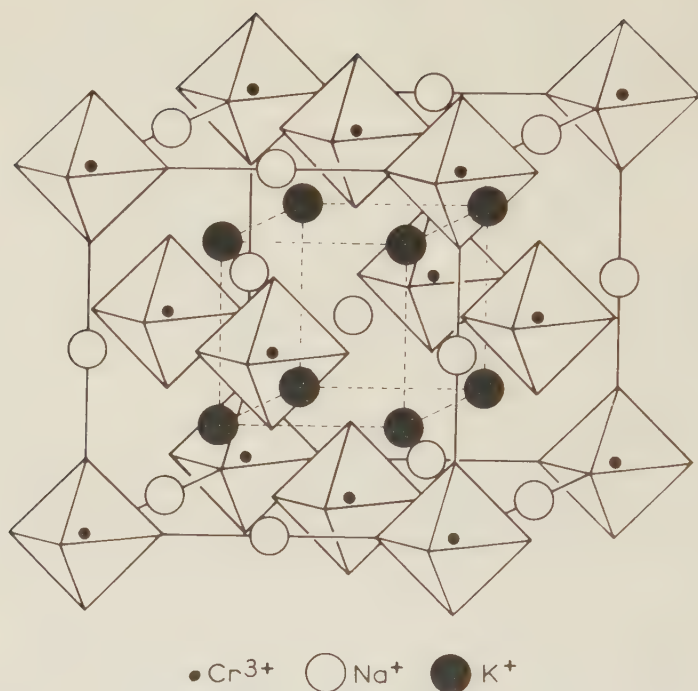
$\text{MM}'_2\text{CrF}_6$.

a) $\text{M} = \text{Li}$ et $\text{M}' = \text{K}$; $\text{M} = \text{Na}$ et $\text{M}' = \text{K}, \text{Rb}$ ou Tl .

Ces quatre composés sont cubiques faces centrées, type superpérovskite, isotypes de NaK_2CrF_6 dont la structure a été déterminée par K. Knox et D. W. Mitchell [36] — groupe spatial $\text{Fm}3m$ — et est représentée par la figure 12. Le tableau XXVI donne les paramètres de ces composés.

TABLEAU XXVI

	a (Å)	d mes.	Z
LiK_2CrF_6	$7,980 \pm 0,005$	3,27	4
NaK_2CrF_6	$8,273 \pm 0,005$	3,14	4
$\text{NaRb}_2\text{CrF}_6$	$8,422 \pm 0,005$	4,00	4
$\text{NaTl}_2\text{CrF}_6$	$8,463 \pm 0,005$	6,49	4

Fig. 12. — Structure de NaK_2CrF_6 .

b) $\text{M} = \text{Li}$ et $\text{M}' = \text{Rb}$ ou Cs ; $\text{M} = \text{Na}$ et $\text{M}' = \text{Cs}$.

Ces trois composés ne sont pas cubiques contrairement aux quatre précédents, bien qu'ayant une formule chimique du même type. Cela tient au fait que les cations Rb^+ et Cs^+ , trop gros, ne peuvent se placer dans les sites de coordination 12, comme K^+ dans la structure de NaK_2CrF_6 , sans déformer la maille cubique. Les spectres de diffraction X de $\text{NaCs}_2\text{CrF}_6$ (tableau XXVII) et $\text{LiRb}_2\text{CrF}_6$ (tableau XXVIII) sont isotopes. Une étude radiocristallographique sur monocristal, obtenu par fusion de la phase pure et refroidissement lent, a montré que $\text{NaCs}_2\text{CrF}_6$ cristallise dans le système monoclinique :

$$\begin{aligned}
 a &= 10,808 \pm 0,003 \text{ \AA}, & b &= 6,245 \pm 0,003 \text{ \AA}, \\
 c &= 10,261 \pm 0,003 \text{ \AA}, & \beta &= 100,06 \pm 0,01^\circ.
 \end{aligned}$$

Les règles d'existence : $hkl : h+k=2n, h0l : (h=2n), 0k0 : (k=2n)$, imposent l'un des groupes spatiaux : C2 , Cm ou C2/m et la densité mesurée, 4,43, quatre groupes $[\text{NaCs}_2\text{CrF}_6]$ par maille.

TABLEAU XXVII



d mes.	d calc.	$h k l$	I	d mes.	d calc.	$h k l$	I
5,303	5,316	2 0 0	f	1,962	1,963	0 2 4	f
5,076	5,084	2 0 1	tf	1,935	1,935	4 2 1	f
4,392	4,397	2 0 1	tf	1,847	1,847	4 2 3	M
4,028	4,028	2 0 $\bar{2}$	F	1,798	1,797	4 2 2	M
3,377	3,377	2 0 2	F	1,764	1,764	4 0 $\bar{5}$	tf
3,122	3,120	0 2 0	TF	1,694	1,693	4 2 $\bar{4}$	M
2,692	2,691	2 2 0	tf	1,689	1,689	4 0 4	M
2,659	2,658	4 0 0	f	1,588	1,587	6 0 2	tf
2,643	2,642	2 0 3	f	1,559	1,559	0 4 0	M
2,523	2,523	0 0 4	M	1,535	1,536	4 2 5	f
2,467	2,466	2 2 $\bar{2}$	M	1,529	1,530	2 0 6	f
2,291	2,292	2 2 2	M	1,485	1,485	4 2 4	f
2,198	2,199	4 0 2	M	1,481	1,482	0 2 6	f
2,139	2,140	2 0 4	f	1,454	1,455	2 4 2	f
2,017	2,017	2 2 3	M	1,416	1,416	2 4 2	M
2,010	2,009	2 0 $\bar{5}$	M	1,393	1,394	2 4 3	f

$\text{LiRb}_2\text{CrF}_6$, isotype de $\text{NaCs}_2\text{CrF}_6$, est monoclinique :

$$a = 10,255 \pm 0,003 \text{ \AA}, \quad b = 5,890 \pm 0,003 \text{ \AA},$$

$$c = 9,736 \pm 0,003 \text{ \AA}, \quad \beta = 100,29 \pm 0,01^\circ.$$

Les règles d'existence impliquent l'un des trois groupes spatiaux : C_2 , Cm ou C_2/m et la densité mesurée, 3,95, quatre motifs par maille.

TABLEAU XXVIII



d mes.	d calc.	$h k l$	I	d mes.	d calc.	$h k l$	I
5,066	5,082	1 1 0	f	2,080	2,082	4 0 2	M
4,831	4,828	2 0 1	tf	2,026	2,030	2 0 4	f
4,182	4,164	2 0 1	f	1,903	1,904	5 1 0	M
3,837	3,829	2 0 $\bar{2}$	F	1,857	1,859	0 2 4	f
3,210	3,196	2 0 2	F	1,824	1,826	2 2 4	f
2,955	2,942	0 2 0	TF	1,744	1,744	1 1 5	f
2,582	2,598	1 1 3	tf	1,697	1,696	2 0 5	M
2,541	2,541	2 2 0	f	1,596	1,598	0 0 6	M
2,512	2,520	4 0 0	f	1,470	1,471	0 4 0	M
2,395	2,393	0 0 4	M	1,446	1,445	3 3 3	tf
2,335	2,333	2 2 2	F	1,403	1,405	0 2 6	M
2,169	2,165	2 2 2	F				

Le spectre de diffraction X de $\text{LiCs}_2\text{CrF}_6$ (tableau XXIX) ne permet pas d'indexer ce composé par isotypie avec les deux précédents : une étude sur monocristal s'impose donc. Les clichés de cristal tournant et de Weissenberg montrent que $\text{LiCs}_2\text{CrF}_6$ est monoclinique :

$$\begin{aligned} a &= 5,387 \pm 0,003 \text{ \AA}, & b &= 6,249 \pm 0,003 \text{ \AA}, \\ c &= 5,110 \pm 0,003 \text{ \AA}, & \beta &= 90,66 \pm 0,01^\circ. \end{aligned}$$

Les règles d'existence observées : $h k 0 : k = 2n$ et $0 k 0 : (k = 2n)$, imposent l'un des deux groupes spatiaux : Pb ou P2/b et la densité mesurée, 4,20, un motif par maille.

On remarque que les paramètres a et c de $\text{LiCs}_2\text{CrF}_6$ sont moitié de ceux de $\text{NaCs}_2\text{CrF}_6$, b restant du même ordre; une étude structurale de ces deux fluorures triples permettrait sans doute d'expliquer cette observation.

TABLEAU XXIX

 $\text{LiCs}_2\text{CrF}_6$.

d mes.	d calc.	$h k l$	I	d mes.	d calc.	$h k l$	I
5,42	5,39	1 0 0	f	2,043	2,040	2 2 0	f
5,106	5,118	0 0 1	tf	1,974	1,978	0 2 2	M
3,716	3,728	1 0 $\bar{1}$	TF	1,900	1,900	2 2 $\bar{1}$	F
3,187	3,175	1 1 1	F	1,857	1,862	2 0 $\bar{2}$	M
3,125	3,122	0 2 0	TF	1,837	1,841	2 0 2	f
2,702	2,691	2 0 0	M	1,803	1,796	3 0 0	M
2,554	2,559	0 0 2	M	1,698	1,700	3 0 $\bar{1}$	tf
2,389	2,394	2 0 $\bar{1}$	TF	1,622	1,619	1 0 3	f
2,308	2,317	1 0 2	M	1,594	1,587	2 2 2	M
2,291	2,296	1 0 2	f	1,560	1,561	0 4 0	M
2,185	2,172	1 1 $\bar{2}$	f	1,494	1,495	0 2 3	f
2,163	2,155	1 1 2	f	1,439	1,439	1 4 1	M

Ces trois fluorures triples se décomposent par réaction péritectique, respectivement à 925° pour $\text{NaCs}_2\text{CrF}_6$, 850° pour $\text{LiRb}_2\text{CrF}_6$ et 710° pour $\text{LiCs}_2\text{CrF}_6$. Les composés correspondants du gallium [29] et du vanadium [38] sont isotypes de ceux du chrome III.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Ce travail concerne la préparation et l'identification de composés fluorés du chrome II ou III et d'un élément monovalent : les cinq alcalins et le thallium, ou bivalent : Mn, Cd ou Pb, l'établissement de diagrammes

d'équilibre liquide-solide, la détermination des caractères cristallographiques des fluorures doubles mis en évidence.

L'analyse thermique différentielle et la diffraction des rayons X sont essentiellement utilisées pour la détection et l'identification des phases solides. Certains résultats sont précisés par dilatométrie différentielle, thermogravimétrie ou analyse magnétique.

Trois fluorures doubles du chrome II sont préparés en milieu aqueux : KCrF_3 , RbCrF_3 et NH_4CrF_3 . Ils sont quadratiques et paramagnétiques avec antiferromagnétisme aux très basses températures. Des composés du type M_2CrF_4 ($\text{M} = \text{K}$ ou Rb) n'ont pu être caractérisés du fait de la dismutation, en présence d'un fluorure alcalin, de Cr^{2+} en Cr^{3+} et Cr .

Dix-sept fluorures doubles — dont onze nouveaux — sont identifiés dans les systèmes CrF_3 -MF. Ce sont tous des composés définis qui ont pu être préparés par synthèse dans l'état solide à partir des deux fluorures simples CrF_3 et MF. Ils sont de six types d'après le rapport molaire MF/ CrF_3 . Le tableau XXX donne les caractéristiques principales de ces composés.

TABLEAU XXX

MF/ CrF_3	Fusion (°C)	
Li_3CrF_6	852	orthorhombique
3	Na_3CrF_6	1 140 $\alpha \rightleftharpoons \beta$; α : monoclinique 650°
	K_3CrF_6	1 275 $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$; α, β : quadratique; γ : cubique faces centrées 173° 222°
	Rb_3CrF_6	1 255 $\alpha \rightleftharpoons \beta$; α : quadratique, β : cfc 410°
	Cs_3CrF_6	1 162 $\alpha \rightleftharpoons \beta$; α : quadratique, β : cfc 365°
	Tl_3CrF_6	785 $\alpha \rightleftharpoons \beta$; α : quadratique, β : cfc 212°
Péritexie		
2	K_2CrF_5	855 orthorhombique
5/3	$\text{Na}_5\text{Cr}_3\text{F}_{14}$	872
7/6	$\text{Rb}_7\text{Cr}_6\text{F}_{25}$	906
1	NaCrF_4	967
	KCrF_4	925 $\alpha \rightleftharpoons \beta$; α et β : hexagonal 786°
	RbCrF_4	978 $\alpha \rightleftharpoons \beta$; α : quadratique, β : hexagonal
	CsCrF_4	936 hexagonal
	TlCrF_4	871 quadratique
2/5	$\text{K}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$	1 115 orthorhombique
	$\text{Rb}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$	1 135 orthorhombique
	$\text{Cs}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$	1 080 orthorhombique

L'élément Li se distingue de tous les autres alcalins en ne donnant qu'un seul composé, type M_3CrF_6 , le seul commun. Le type $MCrF_4$ est rencontré pour les quatre autres alcalins, ainsi que pour Tl. K, Rb, Cs donnent un type particulier de fluorure double : $M_2Cr_3F_{17}$. Cs se distingue de Rb et K en ne donnant que trois fluorures doubles; le quatrième est différent pour K et Rb : K_2CrF_5 et $Rb_7Cr_6F_{25}$.

Quatre fluorures doubles — tous nouveaux — sont rencontrés dans les systèmes CrF_3 - $M'F_2$. Ils sont de trois types d'après le rapport molaire $M'F_2/CrF_3$ (tableau XXXI).

TABLEAU XXXI

$M'F_2/CrF_3$		Péritexie (°C)	
1	{ $MnCrF_5$ $CdCrF_5$	910	
		838	orthorhombique
3/2	$Pb_3(CrF_6)_2$	672	quadratique
4	Pb_4CrF_{11}	592	

Huit fluorures triples — dont six nouveaux — du chrome III et des métaux alcalins sont synthétisés dans l'état solide par union des deux fluorures M_3CrF_6 et M'_3CrF_6 correspondants. Ils sont de deux types : $Li_3Na_3Cr_2F_{12}$ cubique et MM'_2CrF_6 . LiK_2CrF_6 , NaK_2CrF_6 , $NaRb_2CrF_6$ et $NaTl_2CrF_6$ sont cubiques faces centrées, type superpérovskite. $LiRb_2CrF_6$, $LiCs_2CrF_6$ et $NaCs_2CrF_6$ sont monocliniques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. C. COUSSEINS, *Rev. Chim. Min.*, t. 1, 1964, p. 573.
- [2] M. C. POULENC, *Ann. Chim. Phys.*, t. 2, 1894, p. 1.
- [3] B. J. STURM, *Inorg. Chem.*, t. 1, 1962, p. 665.
- [4] A. J. EDWARDS et R. D. PEACOCK, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 4126.
- [5] K. KNOX, *Acta Cryst.*, t. 14, 1961, p. 583.
- [6] J. C. COUSSEINS et A. DE KOZAK, *C. R. Acad. Sci. (Sér. C)* (Paris), t. 263, 1966, p. 1533.
- [7] A. OKAZAKI et Y. SUEMUNE, *J. Phys. Soc. Japan*, t. 16, 1961, p. 176.
- [8] W. RÜDORFF, G. LINCKE et D. BABEL, *Z. anorg. allg. Chem.*, t. 320, 1963, p. 150.
- [9] G. VOLLMER, Thèse de Doctorat, Tübingen, 1966.
- [10] A. EARNSHAW, L. F. LARKWORTHY et K. S. PATEL, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 363.
- [11] S. YONEYAMA et K. HIRAKAWA, *J. Phys. Soc. Japan*, t. 21, 1966, p. 183.
- [12] A. DE KOZAK, *C. R. Acad. Sci. (Sér. C)* (Paris), t. 268, 1969, p. 416.
- [13] J. H. BURNS, A. C. TENNISSEN et G. D. BRUNTON, *Acta Cryst.*, t. B 24, 1968, p. 225.
- [14] S. V. NARAY-SZABO et K. SASVARI, *Z. Krist.*, t. 99, 1938, p. 27.
- [15] O. T. CHRISTENSEN, *J. pr. Chem.*, t. 35, 1887, p. 161.

- [16] H. INSLEY, T. N. MCWAY, R. E. THOMA et G. D. WHITE, *O. R. N. L.*, t. 2192, 1956, p. 1.
- [17] H. BODE et E. VOSS, *Z. anorg. allg. Chem.*, t. 290, 1957, p. 1.
- [18] G. GARTON et B. M. WANKLYN, *J. of Crystal Growth*, t. 1, 1967, p. 49.
- [19] R. D. PEACOCK, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4684.
- [20] G. PAUSEWANG et W. RÜDOFF, *Z. anorg. allg. Chem.*, t. 364, 1969, p. 69.
- [21] C. BROSSET, *Arkiv för Kemi, Mineral., Geol.*, t. 21 A, 1946, n° 9, p. 1.
- [22] J. L. HOLM, *Acta Chem. Scand.*, t. 19, 1965, p. 261.
- [23] C. BROSSET, Thèse de Doctorat, Stockholm, 1942.
- [24] A. DE KOZAK et J. C. COUSSEINS, *C. R. Acad. Sci. (Sér. C)* (Paris), t. 267, 1968, p. 74.
- [25] C. BROSSET, *Z. anorg. allg. Chem.*, t. 235, 1937, p. 139.
- [26] D. BABEL, *Z. Naturforsch.*, t. 23a, 1968, p. 1417.
- [27] J. C. COUSSEINS et A. DE KOZAK, *C. R. Acad. Sci. (Sér. C)* (Paris), t. 265, 1967, p. 991.
- [28] L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 46, 1924, p. 2738.
- [29] J. CHASSAING, *Rev. Chim. Min.*, t. 5, 1968, p. 1115.
- [30] J. C. CRETENET et J. C. COUSSEINS, *C. R. Acad. Sci. (Sér. C)* (Paris), t. 267, 1968, p. 240.
- [31] A. DE KOZAK, *C. R. Acad. Sci. (Sér. C)* (Paris), t. 268, 1969, p. 2184.
- [32] J. RAVEZ, J. VIOLLET, R. DE PAPE et P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, p. 1325.
- [33] J. A. A. KETELAAR et P. J. H. WILLEMS, *Rec. Trav. Chim.*, t. 56, 1937, p. 29.
- [34] J. P. BESSE et M. CAPESTAN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, p. 1341.
- [35] R. DE PAPE, J. PORTIER, G. GAUTHIER et P. HAGENMULLER, *C. R. Acad. Sci. (Sér. C)* (Paris), t. 265, 1967, p. 1244.
- [36] K. KNOX et D. W. MITCHELL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, t. 21, 1961, p. 253.
- [37] G. MENZER, *Z. Krist.*, t. 75, 1930, p. 266.
- [38] J. C. CRETENET, *C. R. Acad. Sci. (Sér. C)* (Paris), t. 268, 1969, p. 2092.

(Manuscrit reçu le 1^{er} décembre 1970).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'effet Mössbauer et ses applications en Chimie.

IMPRIMÉ EN FRANCE

DÉPÔT LÉGAL ÉD. N° 1820.

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. LAVAL, N° 6212. 5-1971

